

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月 2 5 日  
Date of Application:

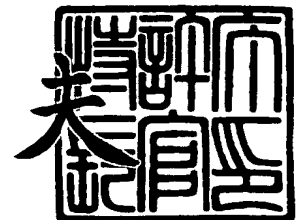
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 4 0 7 9 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 4 0 7 9 6 ]

出      願      人                      日 立 ツ ー ル 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 1 9 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 A-0258-1NR

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 14/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県成田市新泉 1 3 番地の 2 日立ツール株式会社成  
田工場内

【氏名】 石川 剛史

【特許出願人】

【識別番号】 000233066

【住所又は居所】 東京都江東区東陽 4 丁目 1 番 1 3 号

【氏名又は名称】 日立ツール株式会社

【代表者】 竹内 丹

【電話番号】 03-3615-5474

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018326

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬質皮膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アーク放電式イオンプレーティング法により被覆される硬質皮膜であって、該硬質皮膜は  $(Al_xCr_{1-x-y}Si_y)(N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_\alpha C_\beta O_\gamma)$ 、但し、 $x$ 、 $y$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  は夫々原子比率を示し、 $0.45 < x < 0.75$ 、 $0 < y < 0.20$ 、 $0 \leq \alpha < 0.12$ 、 $0 \leq \beta < 0.20$ 、 $0 < \gamma < 0.25$  からなり、X線光電子分光分析における  $525\text{ eV}$  から  $535\text{ eV}$  の範囲に少なくとも  $Cr$ 、 $Al$  及び／又は  $Si$  と酸素との結合エネルギーを有することを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 2】 請求項 1 記載の硬質皮膜において、該硬質皮膜の  $Si$  の化学結合状態は、X線光電子分光分析により、少なくとも窒化物、酸化物及び金属の各状態が存在し、 $Si$  の窒化物の強度比率を  $I(Si-N)$ 、 $Si$  の酸化物の強度比率を  $I(Si-O)$ 、 $Si$  の金属の強度比率を  $I(Si)$ 、但し、 $I(Si-N) + I(Si-O) + I(Si) = 100\%$  を示し、 $I(Si-N)$  が  $52\%$  以上であることを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 3】 請求項 1 乃至請求項 2 記載の硬質皮膜において、該硬質皮膜はナノインデンテーションによる硬度測定により求められる弾性回復率  $E$  が、 $32\% \leq E < 42\%$  であることを特徴とする硬質皮膜。

【請求項 4】 請求項 1 乃至請求項 3 記載の硬質皮膜において、該硬質皮膜はX線回折における最強回折強度が  $(200)$  面又は  $(111)$  面に有する結晶質からなることを特徴とする硬質皮膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、切削工具の表面に被覆する硬質皮膜、或いは金型、軸受け、ダイス、ロールなど高硬度が要求される耐摩耗部材の表面に被覆する硬質皮膜、もしくは内燃機関部品等の耐熱部材の表面に被覆する硬質皮膜に関する。

【0002】

**【従来の技術】**

AlCr系皮膜は、耐高温酸化特性に優れた硬質皮膜材として、特許第3027502号公報、特許第3039381号公報及び特開2002-160129号公報に開示されている。特許第3027502号公報は金属成分としてAlCrとC、N、Oの1種より選択されるAlCr系硬質膜において、高硬度を有する非晶質膜に関する事例が開示されている。しかしこの非晶質膜の硬度は最大でもヌープ硬さ21GPa程度であり、耐摩耗効果は期待できず、密着性に関しても十分ではない。特許第3039381号公報及び特開平2002-160129号公報に開示されている硬質皮膜はAlCrの窒化物であり、約1000℃の耐高温酸化特性を有しているが、1000℃以上の耐酸化特性の検討は行われていない。硬度はHV21GPa程度で硬度の改善が不十分であり耐摩耗性に乏しい。

**【0003】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明はこうした事情に着目してなされたものであって、耐高温酸化特性に優れ、高硬度を有し、基体との密着性に極めて優れる硬質皮膜を提供することを目的とする。

**【0004】****【課題を解決するために手段】**

上記目的を達成し得た本発明に係る硬質皮膜とは、アーク放電式イオンプレーティング法により被覆される硬質皮膜であって、該硬質皮膜は $(Al_xCr_{1-x-y}Si_y)(N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_\alpha C_\beta O_\gamma)$ 、但し、 $x$ 、 $y$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ は夫々原子比率を示し、 $0.45 < x < 0.75$ 、 $0 < y < 0.20$ 、 $0 \leq \alpha < 0.12$ 、 $0 \leq \beta < 0.20$ 、 $0 < \gamma < 0.25$ からなり、X線光電子分光分析における525 eVから535 eVの範囲に少なくともCr、Al及び／又はSiと酸素との結合エネルギーを有することを特徴とする硬質皮膜である。これにより、基体との密着性、耐高温酸化性が改善されることを突き止め、本発明を完成させた。

**【0005】**

更に、本発明の硬質皮膜において、該硬質皮膜のSiの化学結合状態は、X線光電子分光分析により、少なくとも窒化物、酸化物及び金属の各状態が存在し、Siの窒化物の強度比率を $I(Si-N)$ 、Siの酸化物の強度比率を $I(Si-O)$ 、Siの金属の強度比率を $I(Si)$ 、但し、 $I(Si-N) + I(Si-O) + I(Si) = 100\%$ を示し、 $I(Si-N)$ が52%以上とすることにより硬質皮膜の高硬度化に有効であり好ましい。該硬質皮膜はナノインデンテーションによる硬度測定法において荷重除去曲線の接触剛性より算出される接触深さと、最大荷重時の最大変化量が求められる(W. C. Oliver and G. M. Pharr: J. Mater. Res., Vol.7, No.6, June 1992 1564-1583)。この数値を用いて、 $E = 100 - \{ \text{接触深さ} \} / \{ \text{最大荷重時の最大変位量} \}$ の数式で、弾性回復率Eを定義し、 $32\% \leq E < 42\%$ とすることにより、耐摩耗性と密着性のバランスが最適となり好ましい。該硬質皮膜はX線回折における最強回折強度が(200)面又は(111)面に有する結晶質からなることを特徴とする硬質皮膜である。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

本発明者は、基体との密着性、耐高温酸化特性に優れ高硬度を有した硬質皮膜を得ることを目的として研究した結果、硬質皮膜の組成並びに成膜条件であるバイアス電圧、反応ガス圧やその分圧比、成膜時の基体温度の検討によって目的を達成する本発明の硬質皮膜を完成した。本発明の硬質皮膜をアーク放電式イオンプレーティングにより被覆することにより、過酷な摩耗環境下において問題となる耐塑性変形性能である靱性が著しく改善される。これより、例えば金型、工具、耐摩耗部材及び耐熱部材の基体表面に適用した場合も剥離等の問題が生じず、硬質皮膜の耐高温酸化特性並びに耐摩耗性を十分発揮する。

#### 【0007】

本発明の硬質皮膜を構成する金属元素の組成は、 $(Al_xCr_{1-x-y}Si_y)$ においてxが $0.45 < x < 0.75$ 、yが $0 < y < 0.20$ を満足する必要がある。xの値が0.45以下、yの値が0では、皮膜硬度並びに耐高温酸化特性の改善効果が十分ではなく、xの値が0.75以上、yの値が0.20以上

では、残留圧縮応力が過大になり、被覆直後に自己破壊を誘発する場合がある。また同時に六方晶が確認される場合もあり、強度が急激に低下する。 $(N_{1-\alpha-\beta-\gamma} B_{\alpha} C_{\beta} O_{\gamma})$  の非金属元素の  $\alpha$  は、0.12 以上で皮膜の脆化が確認された。好ましい  $\alpha$  の上限値としては 0.08 である。硼素の添加は被加工物との耐溶着性と高温環境下における摩擦係数を低減させる効果があり好ましい。 $\beta$  は、0.20 以上で皮膜の脆化が確認された。好ましい  $\beta$  の上限値は 0.16 である。炭素の添加は硬質皮膜の硬度を高め、室温における摩擦係数の低減に効果的である。 $\gamma$  は、0 を超えて大きく 0.25 未満とする必要がある。 $\gamma$  が 0.25 以上では、皮膜硬度が著しく低下し、耐摩耗性に乏しくなる。好ましい  $\gamma$  の値は、0.02 以上 0.20 以下である。金属元素の Al、Cr、Si に対する非金属元素の N、B、C、O の比は、化学量論的に  $(N, B, C, O) / (Al, Cr, Si) > 1.1$  がより好ましい。

#### 【0008】

X線光電子分光分析において、525 eV から 535 eV に Cr、Al 及び／又は Si と酸素との結合エネルギーを有することが必要である。高温酸化雰囲気においては酸素の拡散経路となる結晶粒界を不明瞭とすることにより、酸素の内向拡散を著しく抑制することが可能となった。高温酸化環境下において、硬質皮膜の最表面に極めて緻密な Si を含有した Al と Cr の酸化保護層を形成することも酸化抑制に大きく貢献している。これは極最表面で形成される酸化物が、例えば Al-Ti 系硬質皮膜又は Al-Cr 系硬質皮膜で形成される  $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$  よりも、層分離が起こり難いためである。皮膜の硬度に関しては、Cr、Al 及び／又は Si が窒化物、酸化物又は酸窒化物の状態で存在し、皮膜が緻密化されているため高硬度を有する。これらの理由から、高温環境下における動的な摩耗環境においても優れた耐摩耗性を発揮できる。

#### 【0009】

本発明の硬質皮膜の Si における化学結合状態は、X線光電子分光分析により、少なくとも窒化物、酸化物及び金属の各状態が存在し、そのうち Si の窒化物の強度比率  $I(Si-N)$  が 52% 以上であることが好ましい。この条件を満足する硬質皮膜は Al-Cr-Si 系硬質皮膜の硬度を高めることが可能となり、耐摩

耗性に優れ好ましい。本発明の硬質皮膜はナノインデンテーションによる硬度測定法における弾性回復率  $E$  が  $32\% \leq E < 42\%$  であることが好ましく、皮膜の成膜条件であるバイアス電圧、反応ガス圧やその分圧比、成膜時の基体温度を最適に制御することにより達成できる。 $E$  が  $42\%$  以上の場合、硬質皮膜の残留圧縮応力が高くなり過ぎてしまい靱性に乏しく、密着性を劣化させる場合があり好ましくない。 $32\%$  未満の場合、苛酷な使用環境下において強度不足による異常摩耗が発生し、耐摩耗性が十分でないため、あり好ましくない。好ましい  $E$  の値は  $33\%$  から  $39\%$  である。本発明の硬質皮膜が優れた密着性、耐高温酸化特性並びに耐摩耗性を発揮する更なる理由は、 $Si$  の添加と  $X$  線回折における最強回折強度が  $(200)$  面又は  $(111)$  面に有する結晶質からなることによる。 $Si$  の添加により高硬度化による耐摩耗性の大幅改善が成される。 $X$  線回折における最強回折強度が  $(200)$  面又は  $(111)$  面に有する結晶質からなることにより、硬質皮膜の剥離や異常摩耗を伴わない密着性の改善、硬質皮膜に靱性を持たせることにも効果的である。

#### 【0010】

本発明の硬質皮膜は、優れた密着性を有し、例えば金型、工具、耐摩耗部材及び耐熱部材の基体表面に適用した場合も剥離等の問題が生じず、硬質皮膜の耐高温酸化特性並びに耐摩耗性を十分発揮することができる。これは本発明の硬質皮膜と、例えば  $Fe$ 、 $Ni$ 、 $Co$  の 1 種以上を含む基体との組合せ場合、基体上に硬質皮膜がエピタキシャルに成長する為である。好ましい基体は、高速度鋼、ダイス鋼、耐熱鋼、軸受け鋼、オーステナイト系ステンレス、超硬合金、サーメット等が挙げられる。

#### 【0011】

本発明の硬質皮膜を基体表面に形成する方法としては、アーク放電式イオンプレーティング法がある。硬質皮膜はアーク放電により蒸発源であるカソードからイオン化させた  $AlCrSi$  及び、必要に応じ硼素を目的とする組成となるような各種気体、例えば  $N_2$ 、 $O_2$ 、 $C_2H_2$  等の活性ガス雰囲気中でイオンプレーティングすることによって得ることができ、目的とする皮膜組成より構成されるターゲットを使用すれば、安定した組成の皮膜が得られ易い。ターゲット内に酸

素を含有させることによって、皮膜内に酸素を添加することも可能である。基体にバイアス電圧を印加すると、皮膜と基体の密着性を一段と高めることができる。本発明皮膜の被覆条件は下記に示す条件が好ましく被覆基体により使い分けることが可能である。即ち、ガス圧を1.5～5.0 Pa、被覆基体温度を450～700℃、バイアス電圧を-15～-300 Vの低バイアス電圧が好ましく、この範囲であれば密着性、耐高温酸化特性並びに耐摩耗性の優れた緻密な硬質皮膜が得られる。

#### 【0012】

本発明硬質皮膜の金属成分の4原子%未満を4a、5a、6a族の金属成分の1種以上で置き換えた場合、また本発明に関わる上記組成範囲内での複層構造においても同様な効果が確認され好ましく、本発明の技術的範囲に含まれるものである。以下、実施例について説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではなく、前後の趣旨に沿って適宜変更することは本発明の技術的範囲に含まれるものである。

#### 【0013】

##### 【実施例】

##### （実施例1）

本発明に係る硬質皮膜を被覆する被覆条件を検討した結果、X線光電子分光分析結果及びX線回折結果について述べる。被覆基体は鏡面加工したCo含有量13.5重量%の微粒超硬合金を用い、アーク放電式イオンプレーティング法により成膜した。目標とした組成となるよう粉末法により作成した酸素を含有したAlCrSi合金ターゲット、AlCrSiB合金ターゲットを用い、窒素ガス、酸素ガス必要に応じアセチレンガスからなる活性ガスを真空装置内に導入しながら全体のガス圧を3.0 Pa、バイアス電圧を-100 V、被覆温度を450℃とし、全体の厚みを約5 μmとした。

#### 【0014】

X線光電子分光分析は、PHI社製1600S型X線光電子分光分析装置を用い、X線源はMgK $\alpha$ を用い400 Wとし、分析領域を直径0.4 mmの円内部を分析した。分析前に、硬質皮膜表面に付着した汚染物質等を除去するために5



分間 Ar イオンガンを用いて表面をエッチングした後、ワイドスペクトルを測定し、更に 30 秒間エッチングした後、ナロースペクトルを測定した。Ar イオンガンによるエッチングレートは SiO<sub>2</sub> 換算で 1.9 nm/分であった。また、得られた硬質皮膜の組成は電子プローブ X 線マイクロアナリシスおよびオージェ電子分光法により決定した。

上記の条件で (Al<sub>0.60</sub>Cr<sub>0.36</sub>Si<sub>0.04</sub>)(N<sub>0.8</sub>C<sub>0.1</sub>O<sub>0.1</sub>) を成膜し、本発明例 1 とした。本発明例 1 の X 線光電子分光分析結果によるワイドスペクトルを図 1 に示す。図 1 より本発明皮膜には Si と O のスペクトルの存在が認められ、Si-O の結合エネルギーの存在を示す。また、本発明例 1 の X 線回折結果を図 2 に示すが、(200) 面に最も強く配向した結晶質であることが認められる。また、被覆条件は同一でもターゲットに含有される酸素含有量が 1800 ppm であった比較例 2 の試料には、530 eV 近傍に酸素との結合を示すピークは確認されなかった。

### 【0015】

#### (実施例 2)

試料は、鏡面加工した Co 含有量 13.5 重量%の微粒超硬合金の基体を用い、アーク放電式イオンプレーティング法により成膜した。X 線光電子分光分析により Si 窒化物、Si 酸化物、Si 金属の各強度比率を算出した結果を表 1 に示す。

### 【0016】

【表 1】

試料 番号	皮膜組成	被覆条件			X 線光電子分光分析による強度比率		
		バイアス 電圧 (V)	ガス圧 (Pa)	基体温度 (°C)	I(Si-N) (%)	I(Si-O) (%)	I(Si) (%)
本 発 明 例	3. (Al <sub>0.60</sub> Cr <sub>0.36</sub> Si <sub>0.04</sub> )(N <sub>0.8</sub> C <sub>0.1</sub> O <sub>0.1</sub> )	100	2.0	500	52.3	12.7	35.0
	4. (Al <sub>0.60</sub> Cr <sub>0.36</sub> Si <sub>0.04</sub> )(N <sub>0.8</sub> C <sub>0.1</sub> O <sub>0.1</sub> )	100	5.0	500	58.3	9.1	32.6
	5. (Al <sub>0.60</sub> Cr <sub>0.36</sub> Si <sub>0.04</sub> )(N <sub>0.8</sub> C <sub>0.1</sub> O <sub>0.1</sub> )	200	5.0	500	61.2	13.5	25.3
	6. (Al <sub>0.60</sub> Cr <sub>0.36</sub> Si <sub>0.04</sub> )(N <sub>0.8</sub> C <sub>0.1</sub> O <sub>0.1</sub> )	300	5.0	500	68.5	10.6	20.9
	7. (Al <sub>0.60</sub> Cr <sub>0.36</sub> Si <sub>0.04</sub> )(N <sub>0.8</sub> C <sub>0.1</sub> O <sub>0.1</sub> )	200	5.0	350	63.5	11.1	25.4
	8. (Al <sub>0.60</sub> Cr <sub>0.36</sub> Si <sub>0.04</sub> )(N <sub>0.8</sub> C <sub>0.1</sub> O <sub>0.1</sub> )	100	5.0	500	70.9	10.3	18.8
	9. (Al <sub>0.60</sub> Cr <sub>0.36</sub> Si <sub>0.04</sub> )(N <sub>0.8</sub> C <sub>0.1</sub> O <sub>0.1</sub> )	200	5.0	800	44.2	17.6	38.2
比 較 例	10. (Al <sub>0.60</sub> Cr <sub>0.36</sub> Si <sub>0.04</sub> )(N <sub>0.8</sub> C <sub>0.1</sub> O <sub>0.1</sub> )	100	0.5	500	48.3	15.2	36.5

### 【0017】

強度比率は、表 1 に示す各硬質皮膜の Si 2p スペクトルのピーク分離を行うことにより算出した。ピーク分離は、Si 窒化物成分のピーク位置を 101.2 ± 0.2 eV、Si 酸化物成分のピーク位置を 103.3 ± 0.2 eV、Si 金属成分のピーク位置を 99.3 ± 0.2 eV として、ピークフィッティング法を

用いた。本発明例 4 の  $\text{Si}_2\text{p}$  のナロースペクトルを図 3、本発明例 8 の  $\text{Si}_2\text{p}$  のナロースペクトルを図 4 に示す。表 1 より  $\text{I}(\text{Si}-\text{N})$  の強度比率が 52% 以上となる好ましい被覆条件は、ガス圧が 2.0～5.0 Pa 程度、バイアス電圧は -100～-300 V、被覆温度が 350～500℃ である。 $\text{I}(\text{Si}-\text{N})$  の強度比率は、被覆条件のみから決定されるものではなく、皮膜組成によっても変動するものである。

### 【0018】

#### (実施例 3)

皮膜の耐高温酸化特性を調べるために、Co 含有量が 13.5 重量% からなる SNMN 432 の超硬合金基体を用い、表 2 に示す種々の組成からなる硬質皮膜を被覆した。被覆条件は実施例 1 と同一条件で被覆した試料を用いた。酸化試験は大気中で 1100℃ に保持し、その保持時間を夫々変化させて行い、所定時間経過後の硬質皮膜の酸化層厚さを測定した。即ち酸化層の厚さが厚い程硬質皮膜への酸素の内向拡散が著しいことを示し、耐高温酸化特性に劣ることを意味する。酸化条件並びに各条件下における各硬質皮膜の酸化層の厚さを表 2 に併記する。表 2 より、従来例 19 は時間経過に伴い酸化が著しく硬質皮膜はすべて酸化物となり酸素の内向拡散が基体まで達していることが確認されるが、本発明例は大幅な酸化進行は確認されず、耐高温酸化特性に優れていることは明らかである。また比較例 16 は Al 含有量が 20 原子% の場合であるが、本発明例に比較して酸化が著しく耐高温酸化特性に劣る。

### 【0019】

【表 2】

試料 番号	皮膜組成	酸化層の 厚さ (1100℃) ( $\mu\text{m}$ )		押し込 み硬さ (GPa)	残留 圧縮 応力 (GPa)	判別状況			弾性 回復 率	各処理温度後の 押し込み硬さ (GPa) (真空中 4 時間保持)	
		1hr	9hr			13.5wt% Co 超硬 合金 HRA91.7	5wt%Co 粉末 ハイス HRC67.5	SKD61 ダイス 鋼 (%) HRC51.8		室温	1100℃
本 発 明 例	11 (Al <sub>0.4</sub> Cr <sub>0.6</sub> Si <sub>0.2</sub> )(N <sub>0.05</sub> O <sub>0.05</sub> )	0.1	0.6	50.7	-2.3	無し	無し	無し	34.2	50.7	50.2
	12 (Al <sub>0.4</sub> Cr <sub>0.6</sub> Si <sub>0.2</sub> )(N <sub>0.05</sub> O <sub>0.05</sub> )	0.1	0.4	52.2	-2.4	無し	無し	無し	35.1	52.2	51.3
	13 (Al <sub>0.4</sub> Cr <sub>0.6</sub> Si <sub>0.2</sub> )(N <sub>0.05</sub> O <sub>0.05</sub> )	0.1	0.3	49.2	-2.4	無し	無し	無し	34.6	49.2	48.3
	14 (Al <sub>0.4</sub> Cr <sub>0.6</sub> Si <sub>0.2</sub> )(N <sub>0.05</sub> O <sub>0.05</sub> )	0.1	0.3	50.0	-2.6	無し	無し	無し	35.1	50.0	49.3
	15 (Al <sub>0.4</sub> Cr <sub>0.6</sub> Si <sub>0.2</sub> )(N <sub>0.05</sub> O <sub>0.05</sub> )	0.1	1.4	51.6	-2.4	無し	無し	無し	35.3	51.6	50.1
比 較 例	16 (Al <sub>0.4</sub> Cr <sub>0.6</sub> Si <sub>0.2</sub> )(N <sub>0.05</sub> O <sub>0.05</sub> )	0.5	3.9	37.2	-2.9	無し	有り	有り	28.6	37.2	36.1
	17 (Al <sub>0.4</sub> Cr <sub>0.6</sub> Si <sub>0.2</sub> )(N <sub>0.05</sub> O <sub>0.05</sub> )	0.1	1.2	43.2	-3.8	有り	有り	有り	30.1	43.2	35.1
	18 (Al <sub>0.4</sub> Cr <sub>0.6</sub> Si <sub>0.2</sub> )(N <sub>0.05</sub> O <sub>0.05</sub> )	0.2	0.7	37.1	-2.6	有り	有り	有り	30.4	37.1	36.2
従来例	19 (Al <sub>0.4</sub> Cr <sub>0.6</sub> )N	2.9	>5.0	36.9	-2.6	有り	有り	有り	31.8	36.9	35.5

### 【0020】

#### (実施例 4)

鏡面加工した Co 含有量が 13.5 重量% からなる SNMN 432 の超硬基体

表面に実施例 1 と同一な被覆条件で硬質皮膜を被覆した試料を用いて、皮膜の硬度測定を行った。試験機は市販の微小押し込み硬さ試験機を用い、圧子はダイヤモンド製の対稜角  $115^\circ$  の Berkovich 型三角錐圧子を用い、そのときの最大荷重を  $49\text{ mN}$ 、荷重負荷ステップ  $4.9\text{ mN/sec}$ 、最大荷重時における保持時間を  $1\text{ sec}$  とした。試料は被覆後硬質皮膜断面を斜め  $5$  度に  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  のダイヤモンド砥粒により研磨を行い、鏡面加工した硬質皮膜表面の膜厚が  $3.5\text{ }\mu\text{m}$  の位置で硬度測定を実施した。また硬度ばらつきの影響を考慮して各試料につき  $10$  点測定しその平均値を測定値とした。本硬度測定では、全被覆層の厚み  $K$  が、荷重に対する最大押し込み深さ  $L$  に対して、 $K/L \geq 10$  であるので、被覆基材の影響は受けず、硬質皮膜そのものの硬度であると考えられる。測定結果を表 2 に併記する。また、同時に薄板の変形量より算出した硬質皮膜の残留圧縮応力を測定した結果についても表 2 に併記する。

#### 【0021】

表 2 より、本発明例は残留応力が従来例 19 である ( $\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}$ ) N 皮膜より低く、従来例 19 よりも高硬度を有している。比較例 16 は Al 含有量が  $20$  原子% の場合であるが、本発明例に比べ皮膜硬度が低いことに加えて、耐高温酸化特性に関しても本発明例に比べ劣る。比較例 17 は Si 含有量が  $30$  原子% の場合であるが、耐高温酸化特性の改善効果は認められるものの、本発明例に比べ皮膜硬度の改善が十分ではなく耐摩耗性が劣る。比較例 18 は Al 含有量が  $85$  原子% の場合の比較例であるが、皮膜硬度が低く耐摩耗性が十分ではない。

#### 【0022】

##### (実施例 5)

実施例 1 と同一な被覆条件で ( $\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_{0.05}$ ) (NO) 系の皮膜を成膜し、比較例 20、 $x=0.20$ 、比較例 21、 $x=0.30$ 、本発明例 22、 $x=0.50$ 、本発明例 23、 $x=0.60$ 、本発明例 24、 $x=0.70$ 、比較例 25、 $x=0.80$ 、及び ( $\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x}$ ) N 系の従来例 26、 $x=0.20$ 、従来例 27、 $x=0.50$ 、従来例 28、 $x=0.70$ 、を製作し押し込み硬さを測定した。測定方法は、実施例 4 と同じである。

## 【 0 0 2 3 】

図 5 より本発明例 2 2 ～ 2 4、A l 添加量、4 5 ～ 7 5 原子%の範囲で S i 及び酸素を含有しない系よりも高硬度を示した。本発明の硬質皮膜は、S i 及び酸素を含有することにより高硬度となり、4 0 G P a 以上を得ることが出来る。より好ましい硬度は 4 5 から 5 5 G P a である。これによって密着性並びに耐摩耗性に優れた硬質皮膜が得られる。

## 【 0 0 2 4 】

## (実施例 6)

本発明皮膜の密着性を評価するために、研削加工した C o 含有量が 1 3 . 5 重量%からなる S N M N 4 3 2 の超硬合金の基体表面に実施例 1 と同一な被覆条件で硬質皮膜を被覆した試料を用いて、硬質皮膜表面からロックウェル硬度計により荷重 1 4 7 0 N で硬度測定を行い、その圧痕周辺部の剥離状態を光学顕微鏡により観察した。表 2 に剥離状況を併記する。表 2 より、従来例 1 9 は被覆基体の塑性変形に追従することができず、何れも圧痕周辺部に膜剥離が発生した。特に被覆基体の硬度低下により、基体の塑性変形量が大きくなるため、その傾向は著しい。一方、本発明例は、何れの被覆基体においても優れた密着性を示した。

## 【 0 0 2 5 】

## (実施例 7)

本発明皮膜の耐塑性変形性能特性を調べるためにナノインデンテーション法による硬度測定を実施した。例えば、切削工具における被覆工具材料においては、切削加工時、切刃近傍で切削応力方向に微視的な切刃の塑性変形を伴う。切刃に塑性変形が生じると被覆される硬質皮膜にも応力が作用し、微視的な塑性変形を伴う。この変形に耐えられない硬質皮膜は剥離やクラックを伴い、その部分から異常摩耗や切刃の欠損が生じる。即ち、塑性変形を伴う動的環境下においては硬質皮膜の耐塑性変形性能が重要となる。試料の被覆条件は実施例 1 と同じ、硬度測定条件に関しては実施例 4 と同じである。

## 【 0 0 2 6 】

得られた荷重変位曲線から解析を行った。測定例を以下に示す。本発明皮膜である表 2 の本発明例 1 1 及び従来例 1 9 の荷重変位曲線を図 6 に示す。図 6 より

本発明例 11 は、最大荷重時における最大変位量が大きく、永久ひずみである塑性変形量が小さく、同一応力が硬質皮膜に作用した際、弾性回復する割合が大きいく塑性変形し難いことを示す。この荷重変位曲線から弾性回復率 E を求めた。弾性回復率 E が大きくなるほど、全変形量に対する弾性回復の寄与する割合が大きくなり、弾性回復特性に優れることを意味する。この値を表 2 に併記する。表 2 より、本発明例は従来例に比べて、弾性回復特性に優れていることが明らかであり、摩耗等の応力場が作用する動的環境下においても硬質皮膜の剥離やクラックの発生を低減することが可能となり、密着性に優れた硬質皮膜を得ることができる。本発明例より、より好ましい弾性回復率 E としては 33% から 39% であると言える。

#### 【0027】

##### (実施例 8)

本発明皮膜の高温安定性を調べるために、実施例 1 と同一方法で作成した試料を用い、真空中における高温軟化特性の評価を行った。評価方法は 1100℃、1200℃で夫々 4 時間保持した後の皮膜硬度を測定した。硬度測定方法は実施例 4 と同一方法で測定を行った。結果を表 2 に併記する。

従来例 19 は 1100℃で 4 時間保持した後の皮膜硬度は 35.5 GPa 程度であり、TiN 皮膜とほぼ同等の硬度まで硬度低下が確認された。処理後の X 線回折結果から、これらは何れも TiN 皮膜に相変態していることを確認した。従来例 19 においては、1200℃で 4 時間保持したものは被覆基体から C や C<sub>o</sub> の硬質皮膜内への拡散も確認された。従来例 19 に比べ、本発明例は高温環境下においても著しい硬度低下は確認されず、高温環境下においても優れた特性を維持することが可能であった。

#### 【0028】

##### 【発明の効果】

本発明を適用することにより、皮膜の硬さを向上させることが出来、エンドミル、ドリル等の切削工具や耐摩耗工具に用いても十分な耐摩耗性を有し、密着性、耐高温酸化特性を改善した硬質皮膜を提供できる。これにより近年の切削加工の高能率化に対しても切削寿命を低下させることなく、性能を著しく改善するこ

とが可能となり、また高温環境下において耐摩耗性の要求される用途においても飛躍的にその耐久性を向上させることが可能となった。これらの改善により、上記特性が要求される産業上の各分野において大幅な製造コスト低減が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明例の X 線光電子分光分析結果によるワイドスペクトルプロファイルを示す。

【図 2】

図 2、は本発明例の X 線回折結果を示す。

【図 3】

図 3 は、本発明例の X 線光電子分光分析によるナロースペクトルプロファイルを示す。

【図 4】

図 4 は、本発明例の X 線光電子分光分析によるナロースペクトルプロファイルを示す。

【図 5】

図 5 は、本発明例と従来例との A l 添加量と皮膜硬度の関係を示す。

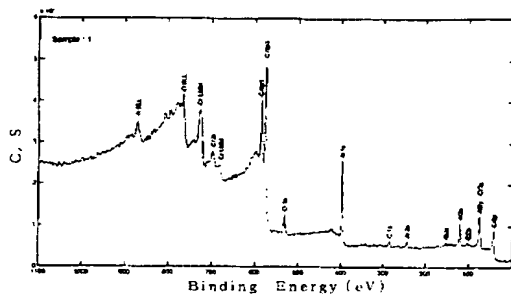
【図 6】

図 6 は、本発明例及び従来例との荷重変位曲線を示す。

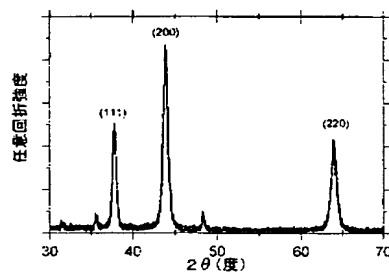
【書類名】

図面

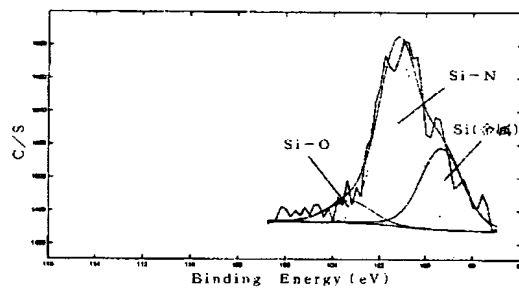
【図 1】



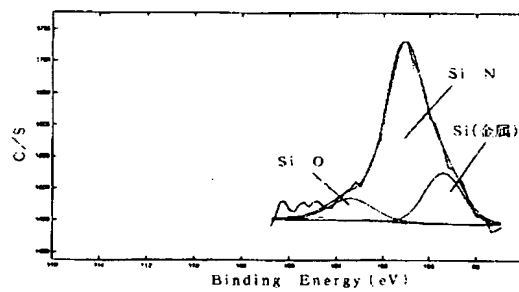
【図 2】



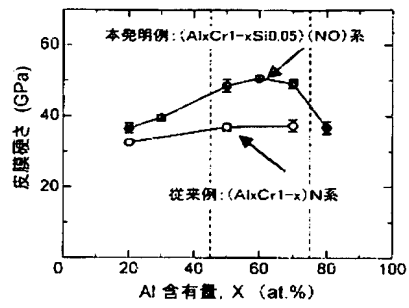
【図 3】



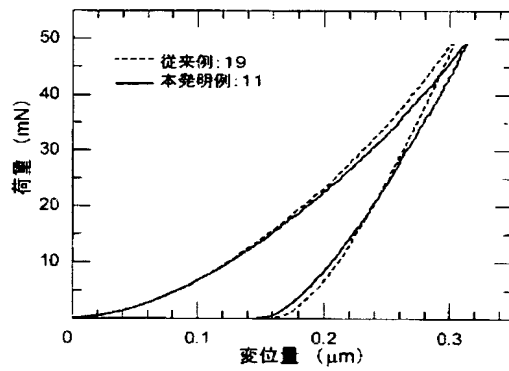
【図 4】



【図 5】



【図 6】





## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【目的】 (AlCr)N系皮膜の密着性、耐高温酸化特性及び耐摩耗性を改良し、特に、高硬度を有する硬質皮膜を提供することを目的とする。

【構成】 アーク放電式イオンプレーティング法により被覆される硬質皮膜であって、該硬質皮膜は  $(Al_xCr_{1-x-y}Si_y)(N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_\alpha C_\beta O_\gamma)$ 、但し、 $x$ 、 $y$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  は夫々原子比率を示し、 $0.45 < X < 0.75$ 、 $0 < y < 0.20$ 、 $0 \leq \alpha < 0.12$ 、 $0 \leq \beta < 0.20$ 、 $0 < \gamma < 0.25$  からなり、X線光電子分光分析における  $525\text{ eV}$  から  $535\text{ eV}$  の範囲に少なくとも Cr、Al 及び／又は Si と酸素との結合エネルギーを有することを特徴とする硬質皮膜である。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 4 0 7 9 6
受付番号	5 0 2 0 1 7 7 5 1 6 8
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年11月25日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 4 0 7 9 6

出 願 入 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 3 3 0 6 6 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都江東区東陽 4 丁目 1 番 1 3 号

氏 名

日立ツール株式会社